

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-075542

01-075542

(43)Date of publication of application : 22.03.1989

(51)Int.Cl.

C08J 9/36

B01D 13/00

B01D 13/04

(21)Application number : 62-232888

(71)Applicant : TERUMO CORP

(22)Date of filing : 17.09.1987

(72)Inventor : ONISHI MASATO

(54) HYDROPHILIC POROUS MEMBRANE OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled porous membrane having excellent γ-ray resistance, chemical resistance, water-permeability, mechanical strength, etc., and suitable as a filter for chemicals, a membrane for artificial organ such as artificial kidney, etc., by the hydrophilic treatment of polyvinylidene fluoride.

CONSTITUTION: (A) A polyvinylidene fluoride is dissolved in a solvent and formed into a porous membrane having a thickness of preferably 50W300μm e.g. by wet process. An aqueous solvent is impregnated into the pores and the membrane is immersed in a strongly alkaline solution (e.g. sodium methoxide) containing an oxidizing agent (e.g. potassium permanganate). The treated membrane is immersed in (B) an aqueous solution of a compound having hydrophilic group (e.g. hydroxyethylcellulose) having a concentration of preferably 0.05W2.0W/V%, washed with water and dried to obtain the objective porous membrane.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-75542

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 J 9/36  
B 01 D 13/00  
13/04

識別記号

CEW

庁内整理番号

8517-4F  
B-8014-4D  
G-7824-4D

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月22日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜およびその製造方法

⑯ 特 願 昭62-232868

⑰ 出 願 昭62(1987)9月17日

⑱ 発 明 者 大 西 誠 人 静岡県富士市石坂550-123

⑲ 出 願 人 テ ル モ 株 式 会 社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 八 田 幹 雄

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜

およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜であって、極性基を導入して形成された親水化層に親水基を有する化合物が吸着されてなる細孔表面を有し、安定した親水性を示すことを特徴とする親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

(2) 極性基はポリフッ化ビニリデンの脱フッ素酸反応により生成した二重結合を酸化するることによって導入されたものである特許請求の範囲第1項に記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

(3) 乾燥状態において目視的に白色ないしは無色を呈するものである特許請求の範囲第1項または第2項に記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

(4) 親水基を有する化合物が、相対湿度50%の雰囲気中で吸湿率1%以上である特許請求の範囲

第1項～第3項のいずれかに記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

(5) 親水基を有する化合物が、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールおよびカルボキシメチルセルロースからなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

(6) 親水基を有する化合物が、コラーゲンまたは変性コラーゲンである特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

(7) 親水基を有する化合物が界面活性を有する化合物である特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

(8) 親水基を有する化合物が、グリセリン、単糖、オリゴ糖、アミノ酸およびオリゴペプチドからなる群から選ばれたものである特許請求の範囲

特開昭64-75542(2)

第1項～第4項のいずれかに記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

(9) ポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜を作成し、該多孔質膜の細孔部に水系溶液を含浸させた後、酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理し、さらに該多孔質膜を親水基を有する化合物溶液中に浸漬することを特徴とする親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

(10) 酸化剤が過マンガン酸カリウムである特許請求の範囲第9項に記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

(11) 強アルカリ溶液が、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを溶解してなる水溶液である特許請求の範囲第9項に記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

(12) 親水基を有する化合物溶液が、相対湿度50%の雰囲気中で吸湿度1%以上の親水基を有する化合物の溶液である特許請求の範囲第9項に記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

ビニリデン、四フッ化エチレン等を素材とする耐薬品性、 $\gamma$ 線耐性に優れた多孔質膜が開発されたが、これらは疎水性多孔質膜であるために、水系の溶液において分離膜として使用するためには、「親水化」する必要があった。

従来、このような疎水性多孔質膜の親水化処理方法としては、多孔質膜の細孔表面の化学的改質法および界面活性剤を細孔表面にコーティングする方法が知られている。

しかしながら、前者の方法に関しては、ポリフッ化ビニリデンの耐薬品性が高いこと、また多孔質膜といった特殊形状のため、実用的な化学処理法が確立されていないのが現状である。ポリフッ化ビニリデンは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムの強アルカリ溶液中で炭フッ素酸し、分子内に二重結合を主として生じ褐色化ないし黒色化することが知られている(ジャーナル オブ ポリマーサイエンス、ポリマーケミストリーエディション[J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.] 21, 3443～3451(1983))。この褐色化ないし黒

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜およびその製造方法に関するものである。詳しく述べると本発明は、完全かつ均一に親水化され、耐 $\gamma$ 線性および耐薬品性の高い親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜およびその製造方法を提供することを目的とする。

#### (従来の技術)

従来、各種の濾過、透析等に用いられる親水性多孔質膜としては、高い親水性を有するセルロース誘導体、特に酢酸セルロースの多孔質膜が一般的なものであった。しかしながら、このようなセルロース誘導体は、 $\gamma$ 線に対する耐性が低く、医療分野において、 $\gamma$ 線滅菌を必要とする場合には、使用できず、また酸、アルカリおよび有機溶剤等の薬品に対する耐性の面で劣っており、その使用条件は大幅に限定されるものであった。

これらのセルロース誘導体の多孔質膜に代わるものとして、フッ素系ポリマーであるポリフッ化

色化した二重結合を含むポリフッ化ビニリデンを炭酸処理することで親水化することも考えられるが(日本高分子学会予稿集第33巻、第3号(1984))、この方法では、主鎖の酸化分解により著しく強度が低下し、また褐色に着色した多孔質膜しか得られないといった致命的欠点を有していた。また、強アルカリ溶液中で炭フッ素酸した後、酸化処理により二重結合に極性基を導入する方法も考えられるが、この方法では、工程が2工程となり操作が煩雑となるばかりか、多孔質膜の細孔表面を完全に親水化する条件では、強度の著しい低下、さらには残存する二重結合による膜の褐色化といった問題点の生じるものであった。これらの問題点は、被処理物が「多孔質膜」といった特殊形状を有するために発生するものである。すなわち、化学処理を強くして基材内部にまで処理を施すと内部に生成した二重結合が第2工程での酸化処理で処理されにくくなり、膜が褐色化し物性も低下してしまい、一方化学処理を弱くすると多孔質膜は完全に均一に親水化されたものとはならず

## 特開昭64-75542 (3)

目的を達することができなくなるためである。

また、後者の方法に関しては、簡便な処理により親水性を付与することができるとは、コーティングされた界面活性剤が溶出するといった問題点があり、特に食品、医用分野における使用に際しては「安全性」の面から好ましいものではなかった。

さらに人体に対して安全性の高いグリセリンあるいは一部の親水性ポリマーをコーティングする方法も知られているが、ポリフッ化ビニリデンの疎水性が高いために、多孔質膜に均一にコーティングを行なうことができず、親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得ることができなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

従って本発明は、新規な親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜およびその製造方法を提供することを目的とする。本発明はまた、完全かつ均一に親水化され、耐アレルギーおよび耐薬品性の高い親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜およびその製造方法を提供することを目的とする。本発明はさらに、外観的に優れ商品イメージの高い親水性ポリ

フッ化ビニリデン多孔質膜およびその製造方法を提供することを目的とする。本発明はさらに、容易かつ迅速に製造され得る親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜およびその製造方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

上記諸目的は、ポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜であって、極性基を導入して形成された親水化層に親水基を有する化合物が吸着されてなる細孔表面を有し、安定した親水性を示すことを特徴とする親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜により達成される。

本発明はまた、極性基がポリフッ化ビニリデンの脱フッ素酸反応により生成した二重結合を酸化するることによって導入されたものである親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を示すものである。本発明はさらに、乾燥状態において目視的に白色ないしは無色を呈するものである親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を示すものである。本発明はまた親水基を有する化合物が、相対湿度50%

の雰囲気中で吸湿度1%以上である親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を示すものである。本発明はさらに、親水基を有する化合物が、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールおよびカルボキシメチルセルロースからなる群から選ばれたものである親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を示すものである。本発明はまた親水基を有する化合物が、コラーゲンまたは変性コラーゲンである親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を示すものである。さらに本発明は親水基を有する化合物が界面活性性を有する化合物である親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を示すものである。本発明はまた親水基を有する化合物が、グリセリン、単糖、オリゴ糖、アミノ酸およびオリゴペプチドからなる群から選ばれたものである親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を示すものである。

上記諸目的はまた、ポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜を作成し、該多孔質膜の細孔部に水

系溶媒を含浸させた後、酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理し、さらに該多孔質膜を親水基を有する化合物の溶液中に浸漬することを特徴とする親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法により達成される。

本発明はまた、酸化剤が過マンガン酸カリウムである親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法を示すものである。本発明はさらに、強アルカリ溶液が、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを溶解してなる水溶液である親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法を示すものである。本発明はまた親水基を有する化合物溶液が、相対湿度50%の雰囲気中で吸湿度1%以上の親水基を有する化合物の溶液である親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法を示すものである。

なお本明細書中において「親水性多孔質膜」なる用語は、水滴を多孔質膜上に滴下したときに、水滴が自重で多孔質膜内部に浸透し、反対側の表面をも濡らすことができる高度に親水化された多

## 特開昭64-75542(4)

孔質膜を意味するものとして用いられるものである。

## (作用)

本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、基材であるポリフッ化ビニリデン分子上に極性基が導入されて形成された親水化層に親水基を有する化合物を吸着させたものであり、しかも細孔表面のみが親水化処理されているので、経時変化のない安定化した親水性を示し、かつ極性基を導入して形成させる親水化層の厚みを薄くすることが可能であるためポリフッ化ビニリデンの有する優れた物性を享受でき、耐酸性、耐薬品性の優れた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜となる。

本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法においては、まず酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理することによりポリフッ化ビニリデン分子上に極性基を導入して親水化層を細孔表面に形成する。このように強アルカリ溶液中で酸化剤を作用させた場合、強アルカリの作用

による脱フッ素酸反応によりポリフッ化ビニリデンに生成した二重結合を、瞬時に酸化し極性基を導入できるために、過剰な二重結合を生成させることがなく、該二重結合に帰因する膜の着色がないものと考えられ、未処理のポリフッ化ビニリデン多孔質膜と比べて外観的にも何ら着色のないものである。従って、このように酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理することによりポリフッ化ビニリデン分子上に極性基を導入して親水化層を細孔表面に形成することのみによっても、十分な親水性を示しかつその他の特性においても優れた親水性多孔質膜とすることができる。しかしながら、疎水性高分子膜の表面に極性基を導入して付与された親水性は、しばしば経時的に失われてしまうことがある、これは、例えばジャーナル オブ ポリマー サイエンス、ポリマー フィジックス エディション 19, 1285 (1981) [J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 19, 1285 (1981)] およびジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス 29 4335-4340 (1984) [J. A

ppl. Polym. Sci. 29 4335-4340 (1984)] に記載されているように極性基が分子内部に移動し表面が再び疎水性の高分子によっておおわれてしまうからであると考えられており、この原因は高分子表面と空気との界面においては、表面自由エネルギーの小さい疎水性表面の方がより安定な存在状態であるからと考えられる。このような経時的な変化を防止するには、表面の親水化層を厚くする方法が考えられるが、この方法では「多孔質膜」の場合「物性(強度)の低下」という問題を生じる。

本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法においては、上記のごとき問題を考慮して、酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理することによりポリフッ化ビニリデン分子上に極性基を導入して親水化層を細孔表面に形成した後、該多孔質膜を親水基を有する化合物の溶液中に浸漬して親水基を有する化合物を該親水化層に吸着させる処理を施すものである。ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の細孔表面は、極性基を導入するこ

とにより形成された親水化層を有しているために、未処理のポリフッ化ビニリデン多孔質膜へは吸着またはコーティングできない親水基を有する化合物が極めて良好に吸着されて細孔表面に均一な膜を形成する。このようにして得られる本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、主として細孔表面に吸着された親水基を有する化合物の極性基と吸着性に基づく保湿効果を利用して細孔表面の親水化層を安定化させるものであるから、最初に極性基を導入して形成させる親水化層は、少なくとも親水基を有する化合物の吸着性を良好に保つ機能を有していればよく、この親水化層の厚みを薄くすることが可能となり、前記したようにポリフッ化ビニリデンの優れた物性を損なうことなく享受できることとなるものであり、経時的変化のない安定した親水性を有することに加えて優れた物性を示す親水性多孔質膜となるものである。

以下、本発明を実施態様に基づき詳細に説明する。

## 特開昭64-75542(5)

本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜において、基材となる疎水性多孔質膜を構成するポリフッ化ビニリデンとしてはフッ化ビニリデンホモポリマーの他に、フッ化ビニリデンを主体とした四フッ化エチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、プロピレン等のコポリマーも用いられ得る。

このようなポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜は、公知の方法によって調製され得るが例えば、樹脂を溶媒に溶解させて、所定の形状に延展し、溶媒の一部を蒸発させた後、溶媒と混和性を有する非溶媒中に浸漬して溶媒を抽出し、その後非溶媒と残存溶媒を完全に蒸発させて多孔質膜を得る湿式法、または樹脂を最初から溶媒および溶媒に混和し得る非溶媒と混合溶解して、所定の形状に延展し、溶媒および非溶媒を完全に蒸発させて多孔質膜を得る乾式法等により調製される。望ましくはポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、特開昭49-126,572号および特開昭52-154,862号に示されるように蒸気湿式法または乾式法において使用

される溶媒として蒸気分圧の異なる選乾性溶媒と選乾性溶媒との混合物を用い、ゲル化時において、該選乾性溶媒により一部樹脂を溶解または膨潤状態となし、機械的強度を高めて調製される。このような方法により疎水性ポリマーの多孔質膜は、通常膜厚50〜300 $\mu m$ 、好ましくは100〜200 $\mu m$ 、平均細孔径0.1〜1.0 $\mu m$ 、好ましくは0.2〜0.6 $\mu m$ のものに調製される。

本発明の製造方法において、上記のごとく調製された疎水性のポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜は、まずその細孔部に水系溶媒を含浸させることをなされる。

疎水性のポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜の細孔部に水系溶媒を含浸させることは、公知の方法によって行ない得、例えば有機溶媒・水置換法や、界面活性剤をコーティングした後水系溶媒に含浸させる方法などが用いられる。有機溶媒・水置換法は、エタノールなどのアルコールのような水と混和性を有する有機溶媒に、最初、ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を浸漬し、続いて、溶

度勾配を有する有機溶媒・水混合溶液系列に順次溶媒を置換してゆき、最終的に水に置換することによって行なわれる。

このようにして水系溶媒を細孔部に含浸させたポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、次に酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理されて細孔表面に親水化層が形成される。

本発明の製造方法においては、このように強アルカリ溶液中に酸化剤を混在させておくために、浸漬されたポリフッ化ビニリデン多孔質膜の表面において、強アルカリの作用により脂フッ素酸され分子内に生成した二重結合は、直ちに酸化剤によって酸化され極性を導入することができると考えられ、これゆえに過剰の二重結合の生成がない。

本発明の製造方法において用いられる強アルカリ溶液としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどのナトリウムアルコキシドあるいはカリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシドなどのカリウムアルコ

キシド等を含むアルカリ溶液等も用いられるが、多孔質膜の物性の維持、被着色化（化学処理層の深さ）および含有される酸化剤による溶媒自身の酸化を防止する上から、より好ましくは、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムを溶解した水溶液であることが望まれる。またこのようなアルカリ溶液の濃度は10〜40重量%、より好ましくは25〜35重量%程度とされる。

一方このような強アルカリ溶液中に含有される酸化剤としては、クロム酸塩類、過マンガン酸塩類などの無機酸化剤および有機過酸化物等の種々の酸化剤が用いられるが、経済性、操作性等の面から、好ましくは、過マンガン酸塩類、最も好ましくは過マンガン酸カリウムである。上記強アルカリ溶液中への酸化剤の添加量は、酸化剤の種類によっても変化するが、2〜10重量%、より好ましくは4〜8重量%程度である。

また、この酸化剤を含む強アルカリ溶液中に、胎媒、例えば、 $\beta$ -ピクルアンモニウムプロマイド等の層間移動触媒を添加してもよい。

## 特開昭64-75542(6)

本発明の製造方法において、このような酸化剤を含む強アルカリ溶液中での処理時間としては、酸化剤およびアルカリ化合物の濃度、処理溶液温度に左右され、一概にはいえないが、通常1分～60分、好ましくは3～8分浸漬することによって十分な親水化層が形成され、またポリフッ化ビニリデン多孔質膜の物性を低下することもない。また処理溶液の温度は20～100℃、より好ましくは60～90℃程度とされる。

本発明の製造方法においては、このように極性基を導入することにより多孔質膜の細孔表面に親水化層を形成した後、該多孔質膜を親水基を有する化合物溶液中に浸漬することにより該親水化層に親水基を有する化合物を吸着させる。なお親水基を有する化合物溶液中に浸漬するに先立ち、上記化学処理後の膜に付着している処理液および二酸化マンガン等は、0.01～10w/v%、より好ましくは1w/v%の亜硫酸水素ナトリウムの硫酸酸性溶液および水で十分に洗浄されることが望ましい。

されるわけではない。

親水化層を形成された多孔質膜は、このような親水基を有する化合物を適当な溶媒、好ましくは水系溶媒を用いて、0.05～2.0w/v%、より好ましくは0.1～0.5w/v%程度の濃度に溶解してなる溶液に、0.2～30分、好ましくは1～5分間浸漬され、親水化層に親水基を有する化合物を吸着させられる。浸漬処理の終了後、多孔質膜は、乾燥処理、例えば60～110℃で2～30分間の乾燥処理を施されて、溶媒を除去され細孔表面に親水基を有する化合物の被膜が形成されて製品となる。なお浸漬処理後、多孔質膜に付着した過剰の親水基を有する化合物を除去するために水で洗浄を行なってもよい。

以上のようにして得られる親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜1は、第1図に模式的に示されるようにポリフッ化ビニリデン多孔質膜よりなる基材2の多孔性の表面部のみが均一に極性基を導入された親水化層3へと改質され、さらに該親水化層3へ親水基を有する化合物が吸着してなる均

本発明の製造方法において、上記親水化層に吸着させるために用いられる親水基を有する化合物としては、十分な親水性を有するものであればいずれでもよいが、粗ましくは、相対湿度50%の雰囲気中で吸湿度1%以上であることが好ましく、具体的には、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールおよびカルボキシメチルセルロースなどの親水性高分子が挙げられる。また本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を細胞培養等の用途に用いる場合には、親水基を有する化合物としてコラーゲンまたは変性コラーゲンを用いることにより、優れた親水性を付与すると同時に細胞の接着および増殖性を著しく向上させることができる。さらに親水基を有する化合物としては、例えば各種陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤のような界面活性を有する化合物や、グリセリン、単糖、オリゴ糖、アミノ酸などの化合物が用いられるが、もちろんこれらに限定

した親水性被膜4が形成されており、良好な親水性を示すと同時に、細孔表面の親水化層3に親水基を有する化合物を吸着させることにより親水性を向上させ経時的にも安定化させるものであるから、該親水化層3を厚く設計することができるゆえ、ポリフッ化ビニリデンの本来有する優れた耐薬品性、耐候性等の諸特性を高く享受するものとなる。さらに、本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜1において、極性基を導入することにより形成された親水化層3には過剰な二重結合が存在しないことから褐色化する虞れもなく、これゆえに本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜1は、乾燥状態において白色ないし無色を呈し、その可視領域における反射スペクトルも未処理のポリフッ化ビニリデン多孔質膜と何ら変わりのないものである。また、本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜1は、極性基を導入することにより形成された親水化層3へ親水基を有する化合物が吸着してなる被膜4を有するために、その親水性も向上し、親水基を有する化合物

特開昭64-75542 (7)

が吸着していない状態、すなわち極性基を疎入することにより形成された親水化層3のみを有する状態では、細孔内に侵入することができない高粘度・高濃度の溶液、例えば30w/v %ブドウ糖溶液ですら、親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜1の細孔内に侵入することが可能となり、かつ経時的にも安定した親水性を保持しているものである。

本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、その優れた耐薬品性、耐pH性、透水性、透過効率、機械的強度ゆえ、種々の分野において用いられるが、主な用途例としては、薬液、輸液用ファイナルフィルターおよび製薬フィルター、人工腎臓、血漿分離等の人工臓器用膜などがある。

次に本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の具体的作用を輸液ファイナルフィルターの場合を例にとり説明する。

第2図に示すように輸液バッグ5に連通する輸液チューブ6の途中には、本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜1を超えたファイナル

フィルター7が設置して取付けられている。輸液は、輸液バッグ5より輸液チューブ6を通りファイナルフィルター7へと滴下される。ここで輸液中に混入した真菌、細菌、微粒子等は、ファイナルフィルター7の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜1に捕捉され、正常化された輸液のみがファイナルフィルター7を通過し輸液チューブ6を通り注入針8から患者9の静脈中へ送り込まれる。従って輸液中に混入した真菌、細菌、微粒子等に起因する合併症は防止される。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

ポリフッ化ビニリデン粉末(三菱油化機製、Kynar K301)18重量部を、アセトン7g、8重量部およびジメチルホルムアミド8、2重量部に溶解してなる溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にキャストした後、1,1,1-トリクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン浴中に5分間浸

漬し、乾燥して膜厚150μm、平均細孔径0.45μmの疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。

このようにして得られた疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を、70%エタノール水溶液に浸漬した後、蒸留水中に浸漬することで水置換し、細孔部に水を含浸させた。次にこの多孔質膜を5重量部の過マンガン酸カリウムと28重量部の水酸化カリウムを水67重量部に溶解してなる溶液中に80℃にて5分間浸漬して化学処理を行なった。膜を取り出した後、膜に付着した処理液および二酸化マンガンは、水および1w/v%亜硫酸水素ナトリウムの硫酸酸性溶液で十分に洗浄した。このようにして多孔質膜の細孔表面に親水化層を形成した後、該多孔質膜を0.5w/v %ポリビニルピロリドン(東京化成機製、分子量40,000)水溶液に5分間浸漬した後取り出して、30秒間水洗し、オープン(60℃、2時間)にて乾燥させて親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。

このようにして得られた親水性ポリフッ化ビニ

リデン多孔質膜の親水性を調べるために、この多孔質膜上に蒸留水および30w/v %ブドウ糖溶液を滴下した。この結果第1表に示すようにいずれの場合においても膜の細孔部に瞬時に侵入してゆき十分な親水性が付与されていることが明らかとなった。さらにこの多孔質膜をデシケーター中に一か月放置して経時的な親水性の変化を観察したところ、第1表に示すように一か月経過後も蒸留水および30w/v %ブドウ糖溶液のいずれも膜の細孔部に瞬時に侵入してゆき、親水性の経時的低下も見られないことが明らかとなった。

また、得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、外観が白色であり、化学処理前の疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜(未処理物)と同様であった。さらに反射分光光度計(島津機製、TLC SCANNER CS-930)を用いて親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の370~700nmの可視領域における反射スペクトルを測定した結果、第3図に示すように化学処理前の疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜のものと全く同様のスペクトル



特開昭64-75542(B)

パターンとなった。

## 実施例2

0.5w/v %ポリビニルピロリドン水溶液に代えて0.5w/v %ヒドロキシプロピルセルロース（日本曹達製、HPC-L）水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

## 実施例3

0.5w/v %ポリビニルピロリドン水溶液に代えてポリエチレングリコール（半井化学製、分子量20,000）水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見

ように、多孔質膜に親水性を付与することはできなかった。

## 比較例5

市販のセルロースアセテート多孔質膜（ミリポア社製、HAWP 14200 ロット番号W2J50023A、平均孔径0.45μm）に対し、実施例1と同様にして親水性を調べたところ、第1表に示すように30w/v %ブドウ糖溶液は30秒以内に細孔部に侵入しなかった。

## 比較例6

市販の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜（ミリポア社製、1PKG GVWP 20325、ロット番号GSE04877）の370～700nmの可視領域における反射スペクトルを実施例1と同様に測定したところ、第3図に示すように低波長領域におけるスペクトルの吸収が大となっており、また外観的にも明らかに淡褐色に着色していた。

## 実施例4

0.5w/v %ポリビニルピロリドン水溶液に代えて1w/v %ポリオキシエチレン ポリオキシブ

られなかった。

## 比較例1

実施例1と同様にして疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を作成し、酸化剤を含む強アルカリ溶液で処理を行なって、細孔表面に親水化層を有するポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。この多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように蒸留水は多孔質膜の細孔部に瞬時に侵入していったが、30w/v %ブドウ糖水溶液は20秒以内に細孔部に侵入せず、その親水性はやや劣るものであった。さらに1カ月経過後における蒸留水の浸透性は、やや劣り、経時変化が認められた。

## 比較例2～4

実施例1と同様にして疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を作成し、その後酸化剤を含む強アルカリ溶液で処理することなく、実施例1～3と同様に親水基を有する化合物溶液で処理して親水基を有する化合物を吸着させようと試みたが、親水基を有する化合物は吸着されず、第1表に示す

ロビレン共重合体（旭電化製、フルロニックF-68）溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

## 実施例5

0.5w/v %ポリビニルピロリドン水溶液に代えて5w/v %グリセリン水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

## 実施例6

0.5w/v %ポリビニルピロリドン水溶液に代えて5w/v %ブドウ糖水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多

## 特開昭64-75542 (9)

孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

## 実施例7

0.5w/v %ポリビニルピロリドン水溶液に代えて1w/v %ショ糖水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

## 実施例8

0.5w/v %ポリビニルピロリドン水溶液に代えて1w/v %アスパラギン酸水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様に

して調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

## 実施例9

0.5w/v %ポリビニルピロリドン水溶液に代えて1w/v %グルタチオン水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

## 比較例7～12

実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を作成し、その後酸化剤を含む強アルカリ溶液で処理することなく、実施例4～9と同様に親水基を有する化合物溶液で処理して親水基を有する化合物を吸着させようと試みたが、親水基を有する化合物は吸着されず、第1表に示すように、多孔質膜に親水性を付与することはでき

なかった。

特開昭64-75542 (10)

第 1 表

実施例	親水性を有する化合物	親 水 性 <sup>1)</sup>			
		1 カ月 放 置 後			
		蒸留水	3.0%v/v %ブドウ糖水溶液	蒸留水	3.0%v/v %ブドウ糖水溶液
実施例 1	ポリビニルピロリドン (Mw40,000)	+	+	+	+
" 2	ヒドロキシプロピルセルロース (8.0~10.0cps) <sup>2)</sup>	+	+	+	+
" 3	ポリエチレングリコール (Mw20,000)	+	+	+	+
比較例 1	—————	+	—	±	測定せず
" 2	ポリビニルピロリドン (Mw40,000)	—	—	測定せず	"
" 3	ヒドロキシプロピルセルロース (8.0~10.0cps) <sup>2)</sup>	—	—	"	"
" 4	ポリエチレングリコール (Mw20,000)	—	—	"	"
" 5	—————	+	—	"	"

1)…水滴を膜上に滴下した際、20秒以内に細孔部に浸入して他方の面まで濡れた場合を(+)とし、20秒以内に細孔部が濡れたものを(±)、20秒経ても濡れなかったものを(-)とした。

2)…分子量のかわりに20℃ 2%v/v %水溶液の粘度で重合度を表示

第 1 表 (続き)

実施例	親水性を有する化合物	親 水 性 <sup>1)</sup>			
		1 カ月 放 置 後			
		蒸留水	3.0%v/v %ブドウ糖水溶液	蒸留水	3.0%v/v %ブドウ糖水溶液
実施例 4	ポリオキシエチレン ポリオキシ プロピレン共重合体	+	+	+	+
" 5	グリセリン	+	+	+	+
" 6	ブドウ糖	+	+	+	+
" 7	ショ糖	+	+	+	+
" 8	アスパラギン酸	+	+	+	+
" 9	グルタミン酸	+	+	+	+
比較例 7	ポリオキシエチレン ポリオキシ プロピレン共重合体	—	—	測定せず	測定せず
" 8	グリセリン	—	—	"	"
" 9	ブドウ糖	—	—	"	"
" 10	ショ糖	—	—	"	"
" 11	アスパラギン酸	—	—	"	"
" 12	グルタミン酸	—	—	"	"

1)…水滴を膜上に滴下した際、20秒以内に細孔部に浸入して他方の面まで濡れた場合を(+)とし、20秒以内に細孔部が濡れたものを(±)、20秒経ても濡れなかったものを(-)とした。

特開昭64-75542(11)

## (発明の効果)

以上述べたように本発明は、ポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜であって、極性基を導入して形成された親水化層に親水基を有する化合物が吸着されてなる細孔表面を有し、安定した親水性を示すことを特徴とする親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜であるので、細孔表面に吸着した親水基を有する化合物により親水性を付与されているために高い親水性を示すとともに経時的に安定した親水性を示し、かつ細孔表面のみが親水化されているために基材であるポリフッ化ビニリデン多孔質膜の有する優れた性質を享受して耐薬品性、耐アルカリ性の優れたものとなることから、輸液、濾液用ファイナルフィルター、血漿分離膜、血液浄化膜等の医療分野をはじめ、除菌フィルター、各種分離膜、固定化担体用基材として各種産業用ならびに理化学研究用に幅広い応用が期待されるものである。本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜はさらに、乾燥状態において目視的に白色ないしは無色を呈するものであるために極めて

商品価値の高いものであり、また親水基を有する化合物が、相対湿度50%の雰囲気中で吸湿率1%以上の親水基を有する化合物、より好ましくはヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールおよびカルボキシメチルセルロースからなる群から選ばれたもの、コラーゲンまたは変性コラーゲン、界面活性を有する化合物、あるいはグリセリン、単糖、オリゴ糖およびアミノ酸からなる群から選ばれたものであるとその親水性はより良好なものとなる。

本発明はさらに、ポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜を作成し、該多孔質膜の細孔部に水系溶媒を含浸させた後、酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理し、さらに該多孔質膜を親水基を有する化合物溶液中に浸漬することを特徴とする親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法であり、まず強アルカリの作用によりポリフッ化ビニリデン分子上に生成した二重結合を混在する酸化剤の作用により瞬時に酸化して極性基を導入

して親水化層を形成するため、過剰な二重結合を生じる虞がなく、上記のごとき優れた外観を有する商品価値の高い多孔質膜を得ることができ、また親水基を有する化合物が吸着可能な表面を形成して、高くかつ経時的変化のない親水性を付与することのできる親水基を有する化合物による親水性の付与を可能とするものであって、上記のごとき優れた性質を有する親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を簡単な製造工程において短時間で操作性よく製造できるものであり、また設備コスト、製造コストも安価なものとすることができる。さらに本発明の製造方法において、酸化剤として過マンガン酸カリウムを、また強アルカリ溶液として水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを溶解してなる水溶液を用いるものであると、より優れた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を低コストでかつ安易に得ることができるものとなる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を模示する拡大断面図、第2図は本発明

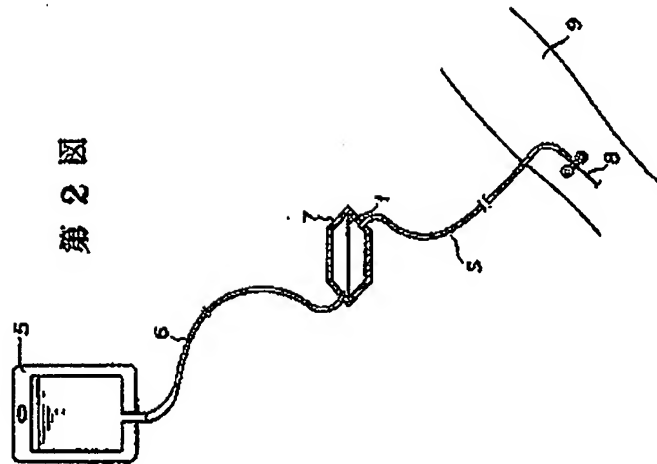
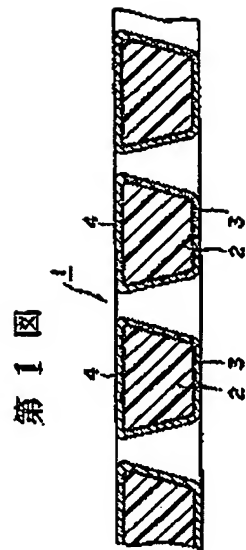
の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を用いた輸液用ファイナルフィルターの使用態様を示す図であり、また第3図は、各種の多孔質膜の反射スペクトルチャートである。

- 1…親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜、  
2…基材、 3…親水性層、 4…被膜。

特許出願人 テルモ株式会社

代理人 弁護士 八田 幹 雄 

特開昭84-75542(12)



第3図

